

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 950 693 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
20.10.1999 Patentblatt 1999/42

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: C09C 1/00, C09C 1/46

(21) Anmeldenummer: 99106680.4

(22) Anmeldetag: 01.04.1999

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 18.04.1998 DE 19817286

(71) Anmelder: MERCK PATENT GmbH  
64293 Darmstadt (DE)

(72) Erfinder:  
• Andes, Stephanie  
63477 Maintal 3 (DE)  
• Brückner, Dieter, Dr.  
64289 Darmstadt (DE)  
• Fuchs-Pohl, Gerald, Dr.  
64331 Welterstadt (DE)  
• Kuntz, Matthias, Dr.  
64342 Seeheim (DE)  
• Pfaff, Gerhard, Dr.  
64839 Münster (DE)  
• Vogt, Reiner, Dr.  
64289 Kranichstein (DE)

(54) **Mehrschichtiges Perlglanzpigment auf Basis eines opaken Substrates**

(57) Mehrschichtiges Perlglanzpigment auf der Basis eines absorbierenden plättchenförmigen Substrates, das mit alternierenden Schichten eines Materials mit niedriger Brechzahl und eines Materials mit hoher Brechzahl oder eine Metalls überzogen ist, wobei die Differenz der Brechzahlen mindestens 0,1 beträgt.

EP 0 950 693 A1

## Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein mehrschichtiges Interferenzpigment, bestehend aus alternierenden Schichten eines Materials mit niedriger Brechzahl und eines Materials mit hoher Brechzahl oder eines Metalls auf einem absorbierenden plättchenförmigen Substrat, das opak oder semiopak ist.

[0002] Mehrschichtige Pigmente mit alternierenden Schichten aus einem Material mit hoher Brechzahl und einem Material mit niedriger Brechzahl sind bekannt. Es handelt sich hierbei vorwiegend um Metalloxide. Das Material mit hoher Brechzahl kann aber auch durch eine semitransparente Metallschicht ersetzt sein. Die Metalloxidschichten werden entweder im Naßverfahren durch Auffällen der Metalloxidhydrate aus einer Metallsalzlösung auf ein Trägermaterial oder durch Aufdampfen oder Sputtern im Vakuum hergestellt. So beschreibt US 4 434 010 ein mehrschichtiges Interferenzpigment, bestehend aus einer zentralen Schicht eines reflektierenden Materials (Aluminium) und alternierenden Schichten zweier transparenter, dielektrischer Materialien mit hoher und niedriger Brechzahl, beispielsweise Titandioxid und Siliziumdioxid beiderseits der zentralen Aluminiumschicht. In einer weiteren Ausführungsform des Pigmentes werden die auf die zentrale Aluminiumschicht folgenden Schichten durch Magnesiumfluorid und Chrom gebildet. Dieses Pigment wird für den Druck von Wertpapieren eingesetzt.

[0003] JP H7-759 (A) beschreibt ein mehrschichtiges Interferenzpigment mit metallischem Glanz. Es besteht aus einem Substrat, das mit alternierenden Schichten von Titandioxid und Siliziumdioxid beschichtet ist. Das Substrat wird aus Aluminium-, Gold- oder Silberplättchen oder Plättchen aus Glimmer und Glas, die mit Metallen beschichtet sind, gebildet.

[0004] Alle Pigmenttypen, die als zentrale Schicht eine opake Metallschicht aufweisen, haben den Nachteil, daß an dieser Reflexionsschicht alle Wellenlängen zurückgeworfen werden mit dem Effekt, daß zwar ein hoher Glanz erzielt wird, aber gleichzeitig die eigentliche Interferenzfarbe überstrahlt wird.

[0005] EP 0 753 545 beschreibt goniochromatische Glanzpigmente auf der Basis von titandioxidbeschichteten Glimmerpigmenten, deren  $\text{TiO}_2$ -Beschichtung teilweise reduziert ist. Die Titandioxidschicht ist durch die bei der Reduktion entstehenden Titansuboxide, Titanoxynitride sowie Titanitride blau bis violett gefärbt.

[0006] Alle genannten Multischichtinterferenzpigmente basieren auf einem transparenten Substrat oder einer opaken, reflektierenden Metallschicht als mittlerer Schicht. Alle Pigmente mit Multischichtaufbau auf einem transparenten Substrat, beispielsweise Glimmer,  $\text{SiO}_2$ -Flakes oder  $\text{TiO}_2$ -Flakes haben den Nachteil, daß bei Lacken zu diesen Pigmenten häufig auch Absorptionspigmente zugemischt werden müssen, um ein ausreichendes Deckvermögen zu erzielen. Beim Zumischen von Absorptionspigmenten wird aber der

Farbflor des Interferenzpigmentes stark abgeschwächt.

[0007] Alle Pigmente mit Multischichtaufbau auf einer zentralen Metallschicht haben den Nachteil, daß an dieser Reflexionsschicht alle Wellenlängen zurückgeworfen werden. Um diesen Effekt zu verringern, werden auch bei diesen hochdeckenden Pigmenten Absorptionspigmente zugemischt, wodurch ebenfalls eine Abschwächung des Farbflors erfolgt.

[0008] Aus der nicht vorveröffentlichten DE 197 07 805 sind Multischicht-Interferenzpigmente mit einer absorbierenden Mittelschicht bekannt, die durch Aufdampfen oder Sputtern der einzelnen Schichten auf ein endloses Band, das mit einer Ablöseschicht versehen ist, hergestellt werden. Diese Pigmente haben den Nachteil, daß beim Ablösen des getrockneten Films vom Band und durch die nachfolgende Zerkleinerung Partikel mit offenen Bruchkanten entstehen. Da diese Bruchkanten Streuzentren für das einfallende Licht bilden, wird der Glanz des Pigmentes vermindert, was bis zu einem Verschwinden des Interferenzeffektes führen kann.

[0009] Aufgabe der Erfindung ist es, ein Interferenzpigment mit kräftigen Interferenzfarben, einer starken Winkelabhängigkeit der Interferenzfarben und einem hohen Deckvermögen zur Verfügung zu stellen.

[0010] Diese Aufgabe wird gemäß der Erfindung gelöst durch ein Perlglanzpigment auf Basis von mehrfach beschichteten, plättchenförmigen, nichtmetallischen Substraten, die opak oder semiopak sind und die mindestens

- a) eine erste Schicht aus einem Metalloxid mit hoher Brechzahl oder einem Metall,
- b) eine zweite Schicht aus einem Metalloxid mit niedriger Brechzahl,
- c) eine dritte Schicht aus einem Metalloxid mit hoher Brechzahl oder einem Metall und gegebenenfalls
- d) eine Nachbeschichtung aufweisen.

[0011] Weiterhin wird diese Aufgabe gemäß der Erfindung durch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Pigmente gelöst, indem das Substrat in Wasser suspendiert und abwechselnd mit einem Metalloxidhydrat mit hoher Brechzahl und einem Metalloxidhydrat mit niedriger Brechzahl durch Zugabe und Hydrolyse der entsprechenden, wasserlöslichen Metallverbindungen beschichtet wird, wobei durch gleichzeitige Zugabe von Saure oder Base der für die Fällung des jeweiligen Metalloxidhydrates notwendige pH-Wert eingestellt und konstant gehalten wird und anschließend das beschichtete Trägermaterial aus der wäßrigen Suspension abgetrennt, getrocknet und gegebenenfalls kalziniert wird.

[0012] Gegenstand der Erfindung ist außerdem die Verwendung der erfindungsgemäßen Pigmente zur Pigmentierung von Lacken, Druckfarben, Kunststoffen, Glasuren für Keramiken und Gläser und Kosmetika.

**[0013]** Weiterhin ist Gegenstand der Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäßen Pigmente zur Pigmentierung von Wert- und Sicherheitspapieren und von Verpackungen sowie zur Lasermarkierung von polymeren Materialien und Papieren.

**[0014]** Hierfür können sie als Mischungen mit handelsüblichen Pigmenten, beispielsweise anorganischen und organischen Absorptionspigmenten, Metalleffektpigmenten und LCP-Pigmenten, eingesetzt werden.

**[0015]** Als Material mit hoher Brechzahl werden Metalloxide oder Mischungen von Metalloxiden mit oder ohne absorbierenden Eigenschaften sowie Metalle eingesetzt. Bevorzugt werden  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$  oder  $(\text{SnSb})\text{O}_2$  oder dünne Metallschichten, beispielsweise aus Nickel oder Aluminium.

**[0016]** Als Material mit niedriger Brechzahl werden Metalloxide, beispielsweise  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder  $\text{SiO}_2$  oder deren Gemische eingesetzt.

**[0017]** Die Dicke der Schichten der Materialien mit hoher und niedriger Brechzahl ist wesentlich für die optischen Eigenschaften des Pigmentes. Da ein Produkt mit kräftigen Interferenzfarben erwünscht ist, muß die Dicke der Schichten aufeinander eingestellt werden. Wenn  $n$  die Brechzahl einer Schicht und  $d$  ihre Dicke ist, ergibt sich die Interferenzfarbe, in der eine dünne Schicht erscheint, aus dem Produkt von  $n$  und  $d$ , d.h. der optischen Dicke. Die bei Normallichteinfall im reflektierten Licht entstehenden Farben eines solchen Filmes ergeben sich aus einer Verstärkung des Lichtes der Wellenlänge

$$\lambda = \frac{4}{2N-1} \cdot nd$$

und durch Schwächung von Licht der Wellenlänge

$$\lambda = \frac{2}{N} \cdot nd,$$

wobei  $N$  eine positive ganze Zahl ist. Die bei zunehmender Filmdicke erfolgende Variation der Farbe ergibt sich aus der Verstärkung bzw. Schwächung bestimmter Wellenlängen des Lichtes durch Interferenz. Beispielsweise hat ein 115 nm dicker Film aus Titandioxid mit der Brechzahl 1,94 eine optische Dicke von  $115 \times 1,94 = 223$  nm, und Licht der Wellenlänge  $2 \times 223$  nm = 446 nm (blau) wird bei der Reflexion geschwächt, so daß das reflektierte Licht gelb ist. Bei mehrschichtigen Pigmenten wird die Interferenzfarbe durch die Verstärkung bestimmter Wellenlängen bestimmt und wenn mehrere Schichten in einem vielschichtigen Pigment gleiche optische Dicke besitzen, wird die Farbe des reflektierten Lichtes mit zunehmender Zahl der Schichten intensiver und satter. Darüber hinaus kann durch geeignete Wahl der Schichtdicken eine besondere starke Variation der Farbe in Abhängigkeit vom Betrachtungswinkel erreicht

werden. Es bildet sich ein ausgeprägter Farbflop aus, der für die Pigmente gemäß der Erfindung erwünscht sein kann. Die Dicke der einzelnen Schichten, unabhängig von ihrer Brechzahl, beträgt bei Materialien mit hoher Brechzahl 10 bis 300 nm, bevorzugt 20 bis 200 nm. Die Dicke der Metallschichten liegt etwa bei 5 bis 35 nm.

**[0018]** Bei niedrigbrechenden Materialien beträgt die Schichtdicke für Pigmente mit intensiven Interferenzfarben 2 bis 300 nm, bevorzugt 40 bis 150 nm und für Pigmente mit einem ausgeprägten Farbflop 2 bis 800 nm, bevorzugt 200 bis 600 nm. Die Differenz der Brechzahlen zwischen einer Schicht aus einem hochbrechenden und einer Schicht aus einem niedrigbrechenden Material beträgt mindestens 0,1.

**[0019]** Als Substrat für die erfindungsgemäßen Pigmente werden plättchenförmige Materialien eingesetzt, die vollständig oder teilweise das einfallende Licht absorbieren. Beispiele für vollständig absorbierende Substrate sind Graphitplättchen und Pigmente auf Basis von Graphit, wie sie in US 5 228 911 näher beschrieben werden. Die Graphitplättchen werden in einer Sauerstoff enthaltenden Atmosphäre auf 200 bis 500°C erhitzt. Dadurch werden auf der Graphitoberfläche Carboxylgruppen und phenolische Hydroxylgruppen gebildet, die die Haftung der Metalloxidschicht verbessern. Bevorzugt wird Titandioxid verwendet. Die Abscheidung des Titandioxids erfolgt nach bekannten Verfahren. Die Graphitplättchen sind im Handel frei verfügbar.

**[0020]** Weiterhin sind als vollständig absorbierendes Substrat Ilmenitpigmente und Eisenoxidpigmente geeignet, wie sie in US 4 867 793 beschrieben werden. Es handelt sich hierbei um Interferenzpigmente, die aus Glimmer und einer Schicht aus Magnetit ( $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) oder Ilmenit ( $\text{FeTiO}_3$ ) bestehen. Die Magnetitschicht wird erhalten, indem man das Eisenoxid aus einer Eisen(II)-salzlösung in Gegenwart eines Oxidationsmittels abscheidet oder eine nach bekannten Verfahren abgeschiedene  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Schicht bei erhöhten Temperaturen einer reduzierenden Atmosphäre aussetzt.

**[0021]** Wird die  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Schicht auf eine Titandioxidschicht abgeschieden und das Produkt bei über 800 °C in einer reduzierenden Atmosphäre kalzinert, bildet sich eine Schicht aus Eisentitanat ( $\text{FeTiO}_3$ ) aus, das als Ilmenit bezeichnet wird.

**[0022]** Weiterhin kann als Substrat im Sinne der Erfindung auch mit Pseudobrookit beschichteter Glimmer eingesetzt werden, dessen Herstellung in US 5 009 711 näher beschrieben wird.

**[0023]** Als Substrat sind auch Interferenzpigmente gemäß US 5 693 134 geeignet, die aus einem plättchenförmigen Substrat, einer ersten Schicht aus Titandioxid und einer zweiten, äußeren Schicht aus einem Mischoxid von Kupfer und Mangan der allgemeinen Formel  $\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$  bestehen.

**[0024]** Als weiteres opakes Substrat können auch mit Graphit beschichteter Glimmer bzw. mit Graphit

beschichtete Glimmerpigmente verwendet werden. Ihre Herstellung ist in US 5 271 771 beschrieben.

[0025] Glimmer oder mit Metalloxiden beschichteter Glimmer wird dem Gasstrom eines leicht flüchtigen Kohlenwasserstoffs bei 400 bis 1000 °C ausgesetzt oder auf das Ausgangsprodukt wird eine flüssige oder feste kohlenstoffhaltige Verbindung aufgebracht und anschließend pyrolysiert, wobei bei beiden Varianten unter Ausschluß von Sauerstoff gearbeitet wird. In beiden Fällen erhält man plättchenförmige Partikel, die von einer dünnen Graphitschicht überzogen sind.

[0026] Abhängig von der Schichtdicke erhält man ein Produkt, das vollständig absorbiert und damit opak ist oder welches nur teilweise absorbiert und damit semitransparent ist. Auch dieses Material ist als Substrat für die erfindungsgemäßen Pigmente geeignet.

[0027] Als teilweise absorbierende Substrate sind auch Carbon Inclusion Pigmente gemäß DE 195 02 231 einsetzbar. Diese mehrschichtigen Pigmente enthalten Ruß in der äußeren Titandioxidschicht oder in der darunter befindlichen Metalloxidschicht. Sie sind erhältlich durch Kalzinieren des beschichteten plättchenförmigen Substrates bei 500 bis 1000 °C unter Inertgasbedingungen.

[0028] Weiterhin können SiO<sub>2</sub>-Flakes mit eingelagerter Ruß als teilweise absorbierende Substrate eingesetzt werden. Die SiO<sub>2</sub>-Flakes werden gemäß der Internationalen Anmeldung WO 93/08237 auf einem endlosen Band durch Hydrolyse und Verfestigung einer Wasserglaslösung hergestellt. Dabei wird der Ruß in die sich bildende Matrix eingearbeitet.

[0029] Die Metalloxidschichten werden vorzugsweise naßchemisch aufgebracht, wobei die zur Herstellung von Perlglanzpigmenten entwickelten naßchemischen Beschichtungsverfahren angewendet werden können; derartige Verfahren sind z.B. beschrieben in DE 14 67 468, DE 19 59 988, DE 20 09 566, DE 22 14 545, DE 22 15 191, DE 22 44 298, DE 23 13 331, DE 25 22 572, DE 31 37 808, DE 31 37 809, DE 31 51 343, DE 31 51 354, DE 31 51 355, DE 32 11 602, DE 32 35 017 oder auch in weiteren Patentdokumenten und sonstigen Publikationen.

[0030] Zur Beschichtung werden die Substratpartikel in Wasser suspendiert und mit einem oder mehreren hydrolysierbaren Metallsalzen bei einem für die Hydrolyse geeigneten pH-Wert versetzt, der so gewählt wird, daß die Metalloxide bzw. Metalloxidhydrate direkt auf den Partikeln niedergeschlagen werden, ohne daß es zu Nebenfällungen kommt. Der pH-Wert wird üblicherweise durch gleichzeitiges Zudosieren einer Säure oder Base konstant gehalten. Anschließend werden die Pigmente abgetrennt, gewaschen und getrocknet und gegebenenfalls gegläht, wobei die Glühtemperatur im Hinblick auf die jeweils vorliegende Beschichtung optimiert werden kann. Falls gewünscht können die Pigmente nach Aufbringen einzelner Beschichtungen abgetrennt, getrocknet und ggf. gegläht werden, um dann zur Auffällung der weiteren Schichten wieder

resuspendiert zu werden.

[0031] Weiterhin kann die Beschichtung auch in einem Wirbelbettreaktor durch Gasphasenbeschichtung erfolgen, wobei z.B. die in EP 0 045 851 und EP 0 106 235 zur Herstellung von Perlglanzpigmenten vorgeschlagenen Verfahren entsprechend angewendet werden können.

[0032] Als Metalloxid mit hoher Brechzahl wird bevorzugt Titandioxid und als Metalloxid mit niedriger Brechzahl Siliziumdioxid verwendet.

[0033] Für das Aufbringen der Titandioxidschichten wird das im US 3 553 001 beschriebene Verfahren bevorzugt.

[0034] Zu einer auf etwa 50-100 °C, insbesondere 70-80 °C erhitzten Suspension des zu beschichtenden Materials wird langsam eine wäßrige Titansalzlösung zugegeben, und es wird durch gleichzeitiges Zudosieren einer Base, wie z.B. wäßrige Ammoniaklösung oder wäßrige Alkalilauge, ein weitgehend konstanter pH-Wert von etwa 0,5-5, insbesondere etwa 1,5-2,5 eingehalten. Sobald die gewünschte Schichtdicke der TiO<sub>2</sub>-Fällung auf dem Substrat erreicht ist, wird die Zugabe der Titansalzlösung und der Base gestoppt.

[0035] Dieses, auch als Titrationsverfahren bezeichnete Verfahren zeichnet sich dadurch aus, daß ein Überschuß an Titansalz vermieden wird. Das wird dadurch erreicht, daß man pro Zeiteinheit nur eine solche Menge an Titansalzlösung zuführt, wie sie für eine gleichmäßige Beschichtung mit dem hydratisierten TiO<sub>2</sub> erforderlich ist und wie pro Zeiteinheit von der verfügbaren Oberfläche der zu beschichtenden Substratteilchen aufgenommen werden kann. Es entstehen deshalb keine hydratisierten Titandioxidteilchen, die nicht auf der zu beschichtenden Oberfläche niedergeschlagen sind.

[0036] Für das Aufbringen der Siliziumdioxidschichten ist folgendes Verfahren anzuwenden: Zu einer auf etwa 50-100 °C, insbesondere 70-80 °C erhitzten Suspension des zu beschichtenden Materials wird eine Natronwasserglaslösung zudosiert. Durch gleichzeitige Zugabe von 10%iger Salzsäure wird der pH-Wert bei 4 bis 10, vorzugsweise bei 6,5 bis 8,5 konstant gehalten. Nach Zugabe der Wasserglaslösung wird noch 30 min nachgerührt.

[0037] Es ist zusätzlich möglich, die Pulverfarbe des Pigmentes zu verändern, durch Aufbringen weiterer Schichten, wie z.B. farbige Metalloxide oder Berliner Blau, Verbindungen der Übergangsmetalle wie z.B. Fe, Cu, Ni, Co, Mn, Cr oder organische Verbindungen wie Farbstoffe oder Farblacke.

[0038] Es ist weiterhin möglich, das fertige Pigment einer Nachbeschichtung oder Nachbehandlung zu unterziehen, was die Licht-, Wetter- und chemische Stabilität weiter erhöht, oder die Handhabung des Pigments, insbesondere die Einarbeitung in unterschiedliche Medien, erleichtert. Als Nachbeschichtungen bzw. Nachbehandlungen kommen beispielsweise die in den DE-PS 22 15 191, DE-OS 31 51 354,

DE-OS 32 35 017 oder DE-OS 33 34 598 beschriebene Verfahren in Frage.

[0039] Die zusätzlich aufgetragenen Stoffe machen nur etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise etwa 0,5 bis 3 Gew.-%, des gesamten Pigmentes aus.

[0040] Das erfindungsgemäße Pigment kann noch zusätzlich mit schwerlöslichen, fest haftenden anorganischen oder organischen Farbmitteln beschichtet werden. Bevorzugt werden Farblacke und insbesondere Aluminiumfarblacke verwendet. Dazu wird eine Aluminiumhydroxidschicht aufgefällt, die in einem zweiten Schritt mit einem Farblack verlackt wird. Das Verfahren ist in DE 24 29 762 und DE 29 28 287 näher beschrieben.

[0041] Bevorzugt ist auch eine zusätzliche Beschichtung mit Komplexsalzpigmenten, insbesondere Cyano-ferratkomplexen, wie zum Beispiel Berliner Blau und Turnbulls Blau, wie sie in EP 0141 173 und DE 23 13 332 beschrieben ist.

[0042] Das erfindungsgemäße Pigment kann auch mit organischen Farbstoffen und insbesondere mit Phthalocyanin- oder Metallphthalocyanin- und/oder Indanthrenfarbstoffen nach DE 40 09 567 beschichtet werden. Dazu wird eine Suspension des Pigmentes in einer Lösung des Farbstoffes hergestellt und diese dann mit einem Lösungsmittel zusammengebracht, in welchem der Farbstoff schwer löslich oder unlöslich ist.

[0043] Weiterhin können auch Metallchalkogenide bzw. Metallchalkogenidhydrate und Ruß für eine zusätzliche Beschichtung eingesetzt werden.

[0044] Das Pigment kann auf übliche Weise zur Pigmentierung von Lacken, Druckfarben, Kunststoffen, Kosmetika und Glasuren für Keramiken und Gläser verwendet werden.

[0045] Die erfindungsgemäßen Pigmente besitzen ein hohes Deckvermögen und zeigen einen ausgeprägten Farbflop. Das bedeutet, daß die Interferenzfarben sehr stark vom Betrachtungswinkel abhängig sind. Auf Grund dieser Eigenschaften, beispielsweise bei ihrer Verwendung in Autolacken, ist die Zumischung von Absorptionspigmenten, wenn überhaupt, nur in geringen Mengen erforderlich. Dadurch bleibt ein Farbflop in vollem Umfang erhalten.

[0046] Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie zu begrenzen.

#### Beispiel 1

[0047] 100 g Graphitplättchen werden in 2 l VE-Wasser suspendiert und unter ständigem Rühren auf 75 °C aufgeheizt.

[0048] Mit konzentrierter Salzsäure (37%ig) wird der pH-Wert auf 2,2 eingestellt. Zu dieser Suspension werden innerhalb von 280 min 550 ml einer wäßrigen  $\text{TiCl}_4$ -Lösung (400 g  $\text{TiCl}_4/\text{l}$ ) hinzudosiert. Der pH-Wert wird während der gesamten Zugabe mit 32%iger NaOH-Lösung bei 2,2 konstant gehalten.

[0049] Nach beendeter Zugabe wird zur Vervollständigung

der Fällung noch 45 min bei 75 °C nachgerührt.

[0050] Der pH-Wert der Suspension wird mit 32%iger NaOH-Lösung auf 7,5 angehoben und innerhalb von 40 min 210 g einer Natronwasserglaslösung (13,5 Gew.-%  $\text{SiO}_2$ ) zudosiert. Dabei wird der pH-Wert mit 10%iger Salzsäure konstant auf 7,5 gehalten. Nach beendeter Zugabe wird zur Vervollständigung der Fällung noch 45 min bei 75 °C nachgerührt.

[0051] Der pH-Wert der Suspension wird mit 10%iger Salzsäure auf 2,2 abgesenkt.

[0052] Innerhalb von 320 min werden 630 ml einer wäßrigen  $\text{TiCl}_4$ -Lösung (400 g  $\text{TiCl}_4/\text{l}$ ) hinzudosiert. Der pH-Wert wird während der gesamten Zugabe mit 32%iger NaOH-Lösung bei 2,2 konstant gehalten.

[0053] Nach beendeter Zugabe wird zur Vervollständigung der Fällung noch 45 min bei 75 °C nachgerührt.

[0054] Anschließend läßt man auf Raumtemperatur abkühlen, filtriert das erhaltene Pigment ab, wäscht mit VE-Wasser salzfrei und trocknet bei 110 °C.

[0055] Danach wird das Pigment 30 min bei 700 °C in  $\text{N}_2$ -Atmosphäre geglüht.

[0056] Das so erhaltene Pigment zeigt eine dunkelgrüne Pulverfarbe mit tiefgrüner Interferenzfarbe.

#### Beispiel 2

[0057] 100 g Graphitplättchen werden in 2 l VE-Wasser suspendiert und unter ständigem Rühren auf 80 °C aufgeheizt.

[0058] Mit konzentrierter Salzsäure (37%ig) wird der pH-Wert auf 2,0 eingestellt.

[0059] Zu dieser Suspension werden innerhalb von 25 min 100 ml einer 3%igen  $\text{SnCl}_4$ -Lösung zudosiert. Der pH-Wert wird während dieser Zeit mit 32%iger NaOH-Lösung konstant auf 2,0 gehalten.

[0060] Nach einer 15minütigen Nachrührzeit wird der pH-Wert mittels 10%iger Salzsäure auf 1,8 gebracht und innerhalb von 300 min 600 ml einer wäßrigen  $\text{TiCl}_4$ -Lösung (400 g  $\text{TiCl}_4/\text{l}$ ) hinzudosiert. Der pH-Wert wird während der gesamten Zugabe mit 32%iger NaOH-Lösung bei 1,8 konstant gehalten.

[0061] Nach beendeter Zugabe wird zur Vervollständigung der Fällung noch 15 min bei 80 °C nachgerührt.

[0062] Der pH-Wert der Suspension wird mit 32%iger NaOH-Lösung auf 7,5 angehoben und innerhalb von 216 min 430 g einer Natronwasserglaslösung (13,5 Gew.-%  $\text{SiO}_2$ ) zudosiert. Dabei wird der pH-Wert mit 10%iger Salzsäure konstant auf 7,5 gehalten. Nach beendeter Zugabe wird zur Vervollständigung der Fällung noch 15 min bei 80 °C nachgerührt.

[0063] Der pH-Wert der Suspension wird mit 10%iger Salzsäure auf 2,0 abgesenkt.

[0064] Innerhalb von 25 min werden 100 ml einer 3%igen  $\text{SnCl}_4$ -Lösung zudosiert.

[0065] Dabei wird während der gesamten Zeit der pH-Wert mit 32%iger NaOH konstant auf 2,0 gehalten.

[0066] Nach einer 15minütigen Nachrührzeit wird der pH-Wert mittels 10%iger Salzsäure auf 1,8 abgesenkt

und innerhalb von 296 min werden 590 ml einer wäßrigen  $\text{TiCl}_4$ -Lösung (400 g  $\text{TiCl}_4/\text{l}$ ) hinzudosiert. Der pH-Wert wird während der gesamten Zugabe mit 32%iger NaOH-Lösung bei 1,8 konstant gehalten.

[0067] Nach beendeter Zugabe wird zur Vervollständigung der Fällung noch 15 min bei 80 °C nachgerührt.

[0068] Anschließend läßt man auf Raumtemperatur abkühlen, filtriert das erhaltene Pigment ab, wäscht mit VE-Wasser salzfrei und trocknet bei 110 °C.

[0069] Danach wird das Pigment 30 min bei 700 °C in einer Stickstoffatmosphäre geglüht.

[0070] Man erhält ein Pigment von dunkelgrüner Pulverfarbe mit einem ausgeprägten Farbflop.

### Beispiel 3

[0071] 100 g Iridin® 602, ein Glimmerpigment mit einer Beschichtung aus  $\text{TiO}_2$  und Ilmenit, werden in 2 l VE-Wasser suspendiert und unter ständigem Rühren auf 75 °C aufgeheizt.

[0072] Mit konzentrierter Salzsäure (37%ig) wird der pH-Wert auf 2,2 eingestellt.

[0073] Zu dieser Suspension werden innerhalb von 350 min 690 ml einer wäßrigen  $\text{TiCl}_4$ -Lösung (400 g  $\text{TiCl}_4/\text{l}$ ) hinzudosiert. Der pH-Wert wird während der gesamten Zugabe mit 32%iger NaOH-Lösung bei 2,2 konstant gehalten.

[0074] Nach beendeter Zugabe wird zur Vervollständigung der Fällung noch 45 min bei 75 °C nachgerührt.

[0075] Der pH-Wert einer Suspension wird mit 32%iger NaOH-Lösung auf 7,5 angehoben und innerhalb von 50 min 260 g einer Natronwasserglaslösung (13,5 Gew.-%  $\text{SiO}_2$ ) zudosiert. Dabei wird der pH-Wert mit 10%iger Salzsäure konstant auf 7,5 gehalten. Nach beendeter Zugabe wird zur Vervollständigung der Fällung noch 45 min bei 75 °C nachgerührt.

[0076] Der pH-Wert der Suspension wird mit 10%iger Salzsäure auf 2,2 abgesenkt.

[0077] Innerhalb von 400 min werden 790 ml einer wäßrigen  $\text{TiCl}_4$ -Lösung (400 g  $\text{TiCl}_4/\text{l}$ ) hinzudosiert. Der pH-Wert wird während der gesamten Zugabe mit 32%iger NaOH-Lösung bei 2,2 konstant gehalten.

[0078] Nach beendeter Zugabe wird zur Vervollständigung der Fällung noch 45 min bei 75 °C nachgerührt.

[0079] Anschließend läßt man auf Raumtemperatur abkühlen, filtriert das erhaltene Pigment ab, wäscht mit VE-Wasser salzfrei und trocknet bei 110 °C.

[0080] Danach wird das Pigment 30 min bei 850 °C in  $\text{N}_2$ -Atmosphäre geglüht.

[0081] Das so erhaltene Pigment zeigt eine graugrüne Pulverfarbe mit tiefgrüner Interferenzfarbe.

### Beispiel 4

[0082] 100 g Iridin® 602, ein Glimmerpigment mit einer Beschichtung aus  $\text{TiO}_2$  und Ilmenit, werden in 2 l VE-Wasser suspendiert und unter ständigem Rühren auf 80 °C aufgeheizt.

[0083] Mit konzentrierter Salzsäure (37%ig) wird der pH-Wert auf 2,0 eingestellt.

[0084] Zu dieser Suspension werden innerhalb von 25 min 100 ml einer 3%igen  $\text{SnCl}_4$ -Lösung zudosiert. Der pH-Wert wird während dieser Zeit mit 32%iger NaOH-Lösung konstant auf 2,0 gehalten.

[0085] Nach einer 15minütigen Nachrührzeit wird der pH-Wert mittels 10%iger Salzsäure auf 1,8 gebracht und innerhalb von 375 min 750 ml einer wäßrigen  $\text{TiCl}_4$ -Lösung (400 g  $\text{TiCl}_4/\text{l}$ ) hinzudosiert. Der pH-Wert wird während der gesamten Zugabe mit 32%iger NaOH-Lösung bei 1,8 konstant gehalten. Nach beendeter Zugabe wird zur Vervollständigung der Fällung noch 15 min bei 80 °C nachgerührt.

[0086] Der pH-Wert der Suspension wird mit 32%iger NaOH-Lösung auf 7,5 angehoben und innerhalb von 270 min 533 g einer Natronwasserglaslösung (13,5 Gew.-%  $\text{SiO}_2$ ) zudosiert. Dabei wird der pH-Wert mit 10%iger Salzsäure konstant auf 7,5 gehalten. Nach beendeter Zugabe wird zur Vervollständigung der Fällung noch 15 min bei 80 °C nachgerührt.

[0087] Der pH-Wert der Suspension wird mit 10%iger Salzsäure auf 2,0 abgesenkt.

[0088] Innerhalb von 25 min werden 100 ml einer 3%igen  $\text{SnCl}_4$ -Lösung zudosiert.

[0089] Dabei wird während der gesamten Zeit der pH-Wert mit 32%iger NaOH konstant auf 2,0 gehalten.

[0090] Nach einer 15minütigen Nachrührzeit wird der pH-Wert mittels 10%iger Salzsäure auf 1,8 abgesenkt und innerhalb von 370 min werden 740 ml einer wäßrigen  $\text{TiCl}_4$ -Lösung (400 g  $\text{TiCl}_4/\text{l}$ ) hinzudosiert. Der pH-Wert wird während der gesamten Zugabe mit 32%iger NaOH-Lösung bei 1,8 konstant gehalten.

[0091] Nach beendeter Zugabe wird zur Vervollständigung der Fällung noch 15 min bei 80 °C nachgerührt.

[0092] Anschließend läßt man auf Raumtemperatur abkühlen, filtriert das erhaltene Pigment ab, wäscht mit VE-Wasser salzfrei und trocknet bei 110 °C.

[0093] Danach wird das Pigment 30 min bei 850 °C in  $\text{N}_2$ -Atmosphäre geglüht.

[0094] Man erhält ein Pigment von graugrüner Pulverfarbe mit einem ausgeprägten Farbflop.

### Beispiel 5

[0095] 100 g mit Graphit deckend beschichteter Glimmer mit einer Teilchengröße von 10-50  $\mu\text{m}$  werden in 2 l VE-Wasser suspendiert und unter ständigem Rühren auf 75 °C aufgeheizt.

[0096] Mit konzentrierter Salzsäure (37%ig) wird der pH-Wert auf 2,2 eingestellt.

[0097] Zu dieser Suspension werden innerhalb von 350 min 690 ml einer wäßrigen  $\text{TiCl}_4$ -Lösung (400 g  $\text{TiCl}_4/\text{l}$ ) hinzudosiert. Der pH-Wert wird während der gesamten Zugabe mit 32%iger NaOH-Lösung bei 2,2 konstant gehalten. Nach beendeter Zugabe wird zur Vervollständigung der Fällung noch 45 min bei 75 °C nachgerührt.



[0098] Der pH-Wert der Suspension wird mit 32%iger NaOH-Lösung auf 7,5 angehoben und innerhalb von 50 min 260 g einer Natronwasserglaslösung (13,5 Gew.-% SiO<sub>2</sub>) zudosiert. Dabei wird der pH-Wert mit 10%iger Salzsäure konstant auf 7,5 gehalten. Nach beendeter Zugabe wird zur Vervollständigung der Fällung noch 45 min bei 75 °C nachgerührt.

[0099] Der pH-Wert der Suspension wird mit 10%iger Salzsäure auf 2,2 abgesenkt.

[0100] Innerhalb von 400 min werden 790 ml wäßrigen TiCl<sub>4</sub>-Lösung (400 g TiCl<sub>4</sub>/l) hinzudosiert. Der pH-Wert wird während der gesamten Zugabe mit 32%iger NaOH-Lösung bei 2,2 konstant gehalten.

[0101] Nach beendeter Zugabe wird zur Vervollständigung der Fällung noch 45 min bei 75 °C nachgerührt.

[0102] Anschließend läßt man auf Raumtemperatur abkühlen, filtriert das erhaltene Pigment ab, wäscht mit VE-Wasser salzfrei und trocknet bei 110 °C.

[0103] Danach wird das Pigment 30 min bei 700 °C in N<sub>2</sub>-Atmosphäre geglüht.

[0104] Das so erhaltene Pigment zeigt eine dunkelgrüne Pulverfarbe mit tiefgrüner Interferenzfarbe.

#### Beispiel 6

[0105] 100 g mit Graphit deckend beschichteter Glimmer mit einer Teilchengröße von 10-50 µm werden in 2 l VE-Wasser suspendiert und unter ständigem Rühren auf 80 °C aufgeheizt.

[0106] Mit konzentrierter Salzsäure (37%ig) wird der pH-Wert auf 2,0 eingestellt.

[0107] Zu dieser Suspension werden innerhalb von 25 min 100 ml einer 3%igen SnCl<sub>4</sub>-Lösung zudosiert. Der pH-Wert wird während dieser Zeit mit 32%iger NaOH-Lösung konstant auf 2,0 gehalten.

[0108] Nach einer 15minütigen Nachrührzeit wird der pH-Wert mittels 10%iger Salzsäure auf 1,8 gebracht und innerhalb von 375 min 750 ml einer wäßrigen TiCl<sub>4</sub>-Lösung (400 g TiCl<sub>4</sub>/l) hinzudosiert. Der pH-Wert wird während der gesamten Zugabe mit 32%iger NaOH-Lösung bei 1,8 konstant gehalten.

[0109] Nach beendeter Zugabe wird zur Vervollständigung der Fällung noch 15 min bei 80 °C nachgerührt.

[0110] Der pH-Wert der Suspension wird mit 32%iger NaOH-Lösung auf 7,5 angehoben und innerhalb von 270 min 533 g einer Natronwasserglaslösung (13,5 Gew.-% SiO<sub>2</sub>) zudosiert. Dabei wird der pH-Wert mit 10%iger Salzsäure konstant auf 7,5 gehalten. Nach beendeter Zugabe wird zur Vervollständigung der Fällung noch 15 min bei 80 °C nachgerührt.

[0111] Der pH-Wert der Suspension wird mit 10%iger Salzsäure auf 2,0 abgesenkt.

[0112] Innerhalb von 25 min werden 100 ml einer 3%igen SnCl<sub>4</sub>-Lösung zudosiert.

[0113] Dabei wird während der gesamten Zeit der pH-Wert mit 32%iger NaOH konstant auf 2,0 gehalten.

[0114] Nach einer 15minütigen Nachrührzeit wird der pH-Wert mittels 10%iger Salzsäure auf 1,8 abgesenkt

und innerhalb von 370 min werden 740 ml einer wäßrigen TiCl<sub>4</sub>-Lösung (400 g TiCl<sub>4</sub>/l) hinzudosiert. Der pH-Wert wird während der gesamten Zugabe mit 32%iger NaOH-Lösung bei 1,8 konstant gehalten.

[0115] Nach beendeter Zugabe wird zur Vervollständigung der Fällung noch 15 min bei 80 °C nachgerührt.

[0116] Anschließend läßt man auf Raumtemperatur abkühlen, filtriert das erhaltene Pigment ab, wäscht mit VE-Wasser salzfrei und trocknet bei 110 °C.

[0117] Danach wird das Pigment 30 min bei 700 °C in einer Stickstoffatmosphäre geglüht.

[0118] Man erhält ein Pigment von dunkelgrüner Pulverfarbe mit einem ausgeprägten Farbflop.

#### Beispiel 7

[0119] 105 g eines Carbon Inclusion Pigmentes mit blauer Interferenzfarbe und einer Teilchengröße von 10-50 µm werden in 2 l VE-Wasser suspendiert und unter ständigem Rühren auf 75 °C aufgeheizt.

[0120] Das Pigment enthält eine TiO<sub>2</sub>-Schicht, in die Kohlenstoff eingelagert ist. Der pH-Wert der Suspension wird mit 32%iger NaOH-Lösung auf 7,5 angehoben und innerhalb von 75 min 153 g einer Natronwasserglaslösung (13,5 Gew.-% SiO<sub>2</sub>) zudosiert. Dabei wird der pH-Wert mit 10%iger Salzsäure konstant auf 7,5 gehalten. Nach beendeter Zugabe wird zur Vervollständigung der Fällung noch 45 min bei 75 °C nachgerührt.

[0121] Der pH-Wert der Suspension wird mit 10%iger Salzsäure auf 2,2 abgesenkt.

[0122] Innerhalb von 165 min werden 330 ml einer wäßrigen TiCl<sub>4</sub>-Lösung (400 g TiCl<sub>4</sub>/l) hinzudosiert. Der pH-Wert wird während der gesamten Zugabe mit 32%iger NaOH-Lösung bei 2,2 konstant gehalten.

[0123] Nach beendeter Zugabe wird zur Vervollständigung der Fällung noch 45 min bei 75 °C nachgerührt.

[0124] Anschließend läßt man auf Raumtemperatur abkühlen, filtriert das erhaltene Pigment ab, wäscht mit VE-Wasser salzfrei und trocknet bei 110 °C. Danach wird das Pigment 30 min bei 850 °C in Stickstoffatmosphäre geglüht.

[0125] Man erhält ein Pigment mit graublauer Körperfarbe und tiefblauer Interferenzfarbe.

#### Beispiel 8

[0126] 126 g eines Carbon Inclusion Pigmentes mit blauer Interferenzfarbe und einer Teilchengröße von 10-50 µm werden in 2 l VE-Wasser suspendiert und unter ständigem Rühren auf 80 °C aufgeheizt.

[0127] Das Pigment enthält eine TiO<sub>2</sub>-Schicht, in die Kohlenstoff eingelagert ist.

[0128] Der pH-Wert der Suspension wird mit 32%iger NaOH-Lösung auf 7,5 angehoben und innerhalb von 270 min 533 g einer Natronwasserglaslösung (13,5 Gew.-% SiO<sub>2</sub>) zudosiert. Dabei wird der pH-Wert mit 10%iger Salzsäure konstant auf 7,5 gehalten. Nach beendeter Zugabe wird zur Vervollständigung der Fällung

lung noch 15 min bei 80 °C nachgerührt.

[0129] Der pH-Wert der Suspension wird mit 10%iger Salzsäure auf 2,0 abgesenkt.

[0130] Innerhalb von 25 min werden 100 ml einer 3%igen  $\text{SnCl}_4$ -Lösung zudosiert. Dabei wird während der gesamten Zeit der pH-Wert mit 32%iger NaOH-Lösung konstant auf 2,0 gehalten.

[0131] Nach einer 15minütigen Nachrührzeit wird der pH-Wert mittels 10%iger Salzsäure auf 1,8 abgesenkt und innerhalb von 370 min 740 ml einer wäßrigen  $\text{TiCl}_4$ -Lösung (400 g  $\text{TiCl}_4/\text{l}$ ) hinzudosiert. Der pH-Wert wird während der gesamten Zugabe mit 32%iger NaOH-Lösung bei 1,8 konstant gehalten.

[0132] Nach beendeter Zugabe wird zur Vervollständigung der Fällung noch 15 min bei 80 °C nachgerührt.

[0133] Anschließend läßt man auf Raumtemperatur abkühlen, filtriert das erhaltene Pigment ab, wäscht mit VE-Wasser salzfrei und trocknet bei 110 °C. Danach wird das Pigment 30 min bei 850 °C in Stickstoffatmosphäre geglüht.

[0134] Das so erhaltene Pigment zeigt eine graugrüne Körperfarbe mit einem ausgeprägten Farbflop.

#### Beispiel 9

[0135] 100 g mit Graphit semitransparent beschichteter Glimmer mit einer Teilchengröße von 10-50 µm werden in 2 l VE-Wasser suspendiert und unter ständigem Rühren auf 75 °C aufgeheizt.

[0136] Mit konzentrierter Salzsäure (37%ig) wird der pH-Wert auf 2,2 eingestellt.

[0137] Zu dieser Suspension werden innerhalb von 350 min 690 ml einer wäßrigen  $\text{TiCl}_4$ -Lösung (400 g  $\text{TiCl}_4/\text{l}$ ) hinzudosiert. Der pH-Wert wird während der gesamten Zugabe mit 32%iger NaOH-Lösung bei 2,2 konstant gehalten.

[0138] Nach beendeter Zugabe wird zur Vervollständigung der Fällung noch 45 min bei 75 °C nachgerührt.

[0139] Der pH-Wert der Suspension wird mit 32%iger NaOH-Lösung auf 7,5 angehoben und innerhalb von 50 min 260 g einer Natronwasserglaslösung (13,5 Gew.-%  $\text{SiO}_2$ ) zudosiert. Dabei wird der pH-Wert mit 10%iger Salzsäure konstant auf 7,5 gehalten. Nach beendeter Zugabe wird zur Vervollständigung der Fällung noch 45 min bei 75 °C nachgerührt.

[0140] Der pH-Wert der Suspension wird mit 10%iger Salzsäure auf 2,2 abgesenkt.

[0141] Innerhalb von 400 min werden 790 ml wäßrigen  $\text{TiCl}_4$ -Lösung (400 g  $\text{TiCl}_4/\text{l}$ ) hinzudosiert. Der pH-Wert wird während der gesamten Zugabe mit 32%iger NaOH-Lösung bei 2,2 konstant gehalten.

[0142] Nach beendeter Zugabe wird zur Vervollständigung der Fällung noch 45 min bei 75 °C nachgerührt.

[0143] Anschließend läßt man auf Raumtemperatur abkühlen, filtriert das erhaltene Pigment ab, wäscht mit VE-Wasser salzfrei und trocknet bei 110 °C.

[0144] Danach wird das Pigment 30 min bei 700 °C in  $\text{N}_2$ -Atmosphäre geglüht.

[0145] Das so erhaltene Pigment zeigt eine graugrüne Pulverfarbe mit tiefgrüner Interferenzfarbe.

#### Beispiel 10

[0146] 100 g mit Graphit semitransparent beschichteter Glimmer mit einer Teilchengröße von 10-50 µm werden in 2 l VE-Wasser suspendiert und unter ständigem Rühren auf 80 °C aufgeheizt.

[0147] Mit konzentrierter Salzsäure (37%ig) wird der pH-Wert auf 2,0 eingestellt.

[0148] Zu dieser Suspension werden innerhalb von 25 min 100 ml einer 3%igen  $\text{SnCl}_4$ -Lösung zudosiert. Der pH-Wert wird während dieser Zeit mit 32%iger NaOH-Lösung konstant auf 2,0 gehalten.

[0149] Nach einer 15minütigen Nachrührzeit wird der pH-Wert mittels 10%iger Salzsäure auf 1,8 gebracht und innerhalb von 375 min 750 ml einer wäßrigen  $\text{TiCl}_4$ -Lösung (400 g  $\text{TiCl}_4/\text{l}$ ) hinzudosiert. Der pH-Wert wird während der gesamten Zugabe mit 32%iger NaOH-Lösung bei 1,8 konstant gehalten.

[0150] Nach beendeter Zugabe wird zur Vervollständigung der Fällung noch 15 min bei 80 °C nachgerührt.

[0151] Der pH-Wert der Suspension wird mit 32%iger NaOH-Lösung auf 7,5 angehoben und innerhalb von 270 min 533 g einer Natronwasserglaslösung (13,5 Gew.-%  $\text{SiO}_2$ ) zudosiert. Dabei wird der pH-Wert mit 10%iger Salzsäure konstant auf 7,5 gehalten. Nach beendeter Zugabe wird zur Vervollständigung der Fällung noch 15 min bei 80 °C nachgerührt.

[0152] Der pH-Wert der Suspension wird mit 10%iger Salzsäure auf 2,0 abgesenkt.

[0153] Innerhalb von 25 min werden 100 ml einer 3%igen  $\text{SnCl}_4$ -Lösung zudosiert. Dabei wird während der gesamten Zeit der pH-Wert mit 32%iger NaOH konstant auf 2,0 gehalten.

[0154] Nach einer 15minütigen Nachrührzeit wird der pH-Wert mittels 10%iger Salzsäure auf 1,8 abgesenkt und innerhalb von 370 min werden 740 ml einer wäßrigen  $\text{TiCl}_4$ -Lösung (400 g  $\text{TiCl}_4/\text{l}$ ) hinzudosiert. Der pH-Wert wird während der gesamten Zugabe mit 32%iger NaOH-Lösung bei 1,8 konstant gehalten.

[0155] Nach beendeter Zugabe wird zur Vervollständigung der Fällung noch 15 min bei 80 °C nachgerührt.

[0156] Anschließend läßt man auf Raumtemperatur abkühlen, filtriert das erhaltene Pigment ab, wäscht mit VE-Wasser salzfrei und trocknet bei 110 °C. Danach wird das Pigment 30 min bei 700 °C in  $\text{N}_2$ -Atmosphäre geglüht.

[0157] Man erhält ein Pigment von graugrüner Pulverfarbe mit einem ausgeprägten Farbflop.

#### Beispiel 11

[0158] 75 g durch eingelagerten Ruß gefärbte  $\text{SiO}_2$ -Flakes mit einer Teilchengröße von 10-50 µm werden in 1,5 l VE-Wasser suspendiert und unter ständigem Rühren auf 75 °C aufgeheizt.



[0159] Mit konzentrierter Salzsäure (37%ig) wird der pH-Wert auf 2,2 eingestellt.

[0160] Zu dieser Suspension werden innerhalb von 350 min 690 ml einer wäßrigen  $\text{TiCl}_4$ -Lösung (400 g  $\text{TiCl}_4/\text{l}$ ) hinzudosiert. Der pH-Wert wird während der gesamten Zugabe mit 32%iger NaOH-Lösung bei 2,2 konstant gehalten.

[0161] Nach beendeter Zugabe wird zur Vervollständigung der Fällung noch 45 min bei 75 °C nachgerührt.

[0162] Der pH-Wert der Suspension wird mit 32%iger NaOH-Lösung auf 7,5 angehoben und innerhalb von 50 min 260 g einer Natronwasserglaslösung (13,5 Gew.-%  $\text{SiO}_2$ ) zudosiert. Dabei wird der pH-Wert mit 10%iger Salzsäure konstant auf 7,5 gehalten. Nach beendeter Zugabe wird zur Vervollständigung der Fällung noch 45 min bei 75 °C nachgerührt.

[0163] Der pH-Wert der Suspension wird mit 10%iger Salzsäure auf 2,2 abgesenkt.

[0164] Innerhalb von 400 min werden 790 ml einer wäßrigen  $\text{TiCl}_4$ -Lösung (400 g  $\text{TiCl}_4/\text{l}$ ) hinzudosiert. Der pH-Wert wird während der gesamten Zugabe mit 32%iger NaOH-Lösung bei 2,2 konstant gehalten.

[0165] Nach beendeter Zugabe wird zur Vervollständigung der Fällung noch 45 min bei 75 °C nachgerührt.

[0166] Anschließend läßt man auf Raumtemperatur abkühlen, filtriert das erhaltene Pigment ab, wäscht mit VE-Wasser salzfrei und trocknet bei 110 °C.

[0167] Danach wird das Pigment 30 min bei 700 °C geglüht.

[0168] Das so erhaltene Pigment zeigt eine graugrüne Pulverfarbe mit tiefgrüner Interferenzfarbe.

#### Beispiel 12

[0169] 100 g durch eingelagerten Ruß gefärbte  $\text{SiO}_2$ -Flakes mit einer Teilchengröße von 10-50  $\mu\text{m}$  werden in 2 l VE-Wasser suspendiert und unter ständigem Rühren auf 80 °C aufgeheizt.

[0170] Mit konzentrierter Salzsäure (37%ig) wird der pH-Wert auf 2,0 eingestellt.

[0171] Zu dieser Suspension werden innerhalb von 100 min 300 ml einer 3%igen  $\text{SnCl}_4$ -Lösung zudosiert. Der pH-Wert wird während dieser Zeit mit 32%iger NaOH-Lösung konstant auf 2,0 gehalten.

[0172] Nach einer 15minütigen Nachrührzeit wird der pH-Wert mittels 10%iger Salzsäure auf 1,8 gebracht und innerhalb von 340 min 1020 ml einer wäßrigen  $\text{TiCl}_4$ -Lösung (400 g  $\text{TiCl}_4/\text{l}$ ) hinzudosiert. Der pH-Wert wird während der gesamten Zugabe mit 32%iger NaOH-Lösung bei 1,8 konstant gehalten.

[0173] Nach beendeter Zugabe wird zur Vervollständigung der Fällung noch 15 min bei 80 °C nachgerührt.

[0174] Der pH-Wert der Suspension wird mit 32%iger NaOH-Lösung auf 7,5 angehoben und innerhalb von 230 min 704 g einer Natronwasserglaslösung (13,5 Gew.-%  $\text{SiO}_2$ ) zudosiert. Dabei wird der pH-Wert mit 10%iger Salzsäure konstant auf 7,5 gehalten. Nach beendeter Zugabe wird zur Vervollständigung der Fällung

noch 15 min bei 80 °C nachgerührt.

[0175] Der pH-Wert der Suspension wird mit 10%iger Salzsäure auf 2,0 abgesenkt.

[0176] Innerhalb von 100 min werden 300 ml einer 3%igen  $\text{SnCl}_4$ -Lösung zudosiert. Dabei wird während der gesamten Zeit der pH-Wert mit 32%iger NaOH konstant auf 2,0 gehalten.

[0177] Nach einer 15minütigen Nachrührzeit wird der pH-Wert mittels 10%iger Salzsäure auf 1,8 abgesenkt und innerhalb von 300 min werden 922 ml einer wäßrigen  $\text{TiCl}_4$ -Lösung (400 g  $\text{TiCl}_4/\text{l}$ ) hinzudosiert. Der pH-Wert wird während der gesamten Zugabe mit 32%iger NaOH-Lösung bei 1,8 konstant gehalten.

[0178] Nach beendeter Zugabe wird zur Vervollständigung der Fällung noch 15 min bei 80 °C nachgerührt.

[0179] Anschließend läßt man auf Raumtemperatur abkühlen, filtriert das erhaltene Pigment ab, wäscht mit VE-Wasser salzfrei und trocknet bei 110 °C.

[0180] Danach wird das Pigment 30 min bei 700 °C geglüht.

[0181] Man erhält ein Pigment von graugrüner Pulverfarbe mit einem ausgeprägten Farbflop.

#### Beispiel 13

[0182] 105 g eines blaugrünen Interferenzpigmentes, bestehend aus Glimmer, der mit Titandioxid beschichtet ist und zusätzlich eine äußere Schicht aus einem Mischoxid der Formel  $\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$  besitzt, werden in 2 l VE-Wasser suspendiert und unter ständigem Rühren auf 75 °C aufgeheizt.

[0183] Der pH-Wert der Suspension wird auf 7,5 eingestellt und innerhalb von 75 min 153 g einer Natronwasserglaslösung (13,5 Gew.-%  $\text{SiO}_2$ ) zudosiert.

[0184] Dabei wird der pH-Wert mit 10%iger Salzsäure konstant auf 7,5 gehalten.

[0185] Nach beendeter Zugabe wird zur Vervollständigung der Fällung noch 45 min bei 75 °C nachgerührt.

[0186] Der pH-Wert der Suspension wird mit 10%iger Salzsäure auf 2,2 abgesenkt.

[0187] Innerhalb von 165 min werden 330 ml einer wäßrigen  $\text{TiCl}_4$ -Lösung (400 g  $\text{TiCl}_4/\text{l}$ ) hinzudosiert. Der pH-Wert wird während der gesamten Zugabe mit 32%iger NaOH-Lösung bei 2,2 konstant gehalten.

[0188] Nach beendeter Zugabe wird zur Vervollständigung der Fällung noch 45 min bei 75 °C nachgerührt.

[0189] Anschließend läßt man auf Raumtemperatur abkühlen, filtriert das erhaltene Pigment ab, wäscht mit VE-Wasser salzfrei und trocknet bei 110 °C.

[0190] Danach wird das Pigment 30 min bei 600 °C geglüht.

[0191] Das so erhaltene Pigment zeigt eine grüne Pulverfarbe mit tiefgrüner Interferenzfarbe.

#### Beispiel 14

[0192] 126 g eines blaugrünen Interferenzpigmentes, bestehend aus Glimmer, der mit Titandioxid beschichtet

ist und zusätzlich eine äußere Schicht aus einem Mischoxid der Formel  $Cu_xMn_{3-x}O_4$  besitzt, werden in 2 l VE-Wasser suspendiert und unter ständigem Rühren auf 80 °C aufgeheizt.

[0193] Der pH-Wert der Suspension wird auf 7,5 eingestellt und innerhalb von 270 min 533 g einer Natronwasserglaslösung (13,5 Gew.-%  $SiO_2$ ) zudosiert. Dabei wird der pH-Wert mit 10%iger Salzsäure konstant auf 7,5 gehalten. Nach beendeter Zugabe wird zur Vervollständigung der Fällung noch 15 min bei 80 °C nachgerührt.

[0194] Der pH-Wert der Suspension wird mit 10%iger Salzsäure auf 2,0 abgesenkt.

[0195] Innerhalb von 25 min werden 100 ml einer 3%igen  $SnCl_4$ -Lösung zudosiert.

[0196] Dabei wird während der gesamten Zeit der pH-Wert mit 32%iger NaOH konstant auf 2,0 gehalten.

[0197] Nach einer 15minütigen Nachrührzeit wird der pH-Wert mittels 10%iger Salzsäure auf 1,8 abgesenkt und innerhalb von 370 min werden 740 ml einer wäßrigen  $TiCl_4$ -Lösung (400 g  $TiCl_4/l$ ) hinzudosiert. Der pH-Wert wird während der gesamten Zugabe mit 32%iger NaOH-Lösung bei 1,8 konstant gehalten.

[0198] Nach beendeter Zugabe wird zur Vervollständigung der Fällung noch 15 min bei 80 °C nachgerührt.

[0199] Anschließend läßt man auf Raumtemperatur abkühlen, filtriert das erhaltene Pigment ab, wäscht mit VE-Wasser salzfrei und trocknet bei 110 °C.

[0200] Danach wird das Pigment 30 min bei 600 °C gegläht.

[0201] Man erhält ein Pigment von grüner Pulverfarbe mit einem ausgeprägten Farbflop.

#### Patentansprüche

1. Perlglanzpigment auf Basis von mehrfach beschichteten, plättchenförmigen, nichtmetallischen Substraten, die opak oder semiopak sind und die mindestens

- a) eine erste Schicht aus einem Metalloxid mit hoher Brechzahl oder einem Metall,
- b) eine zweite Schicht aus einem Metalloxid mit niedriger Brechzahl,
- c) eine dritte Schicht aus einem Metalloxid mit hoher Brechzahl oder einem Metall und gegebenenfalls
- d) eine Nachbeschichtung aufweisen.

2. Perlglanzpigment nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das absorbierende plättchenförmige Substrat aus Graphitplättchen, plättchenförmigen Trägermaterialien, die mit Ilmenit, Magnetit,  $Cu_xMn_{3-x}O_4$  oder Graphit beschichtet sind, Carbon Inclusion Pigmenten oder  $SiO_2$ -Flakes mit eingelagertem Ruß besteht.

3. Perlglanzpigment nach den Ansprüchen 1 oder 2,

dadurch gekennzeichnet, daß das Material mit hoher Brechzahl  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $(SnSb)O_2$ ,  $Fe_3O_4$ ,  $Cr_2O_3$ , ZnO, ein Gemisch aus diesen Oxiden, Nickel oder Aluminium ist.

4. Perlglanzpigment nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Material mit niedriger Brechzahl  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  oder eine Mischung daraus ist.
5. Verfahren zur Herstellung des Perlglanzpigmentes nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat in Wasser suspendiert und abwechselnd mit einem Metalloxidhydrat mit hoher Brechzahl und einem Metalloxidhydrat mit niedriger Brechzahl durch Zugabe und Hydrolyse der entsprechenden, wasserlöslichen Metallverbindungen beschichtet wird, wobei durch gleichzeitige Zugabe von Säure oder Base der für die Fällung des jeweiligen Metalloxidhydrates notwendige pH-Wert eingestellt und konstant gehalten wird und anschließend das beschichtete Substrat aus der wäßrigen Suspension abgetrennt, getrocknet und gegebenenfalls kalzinieren wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das absorbierende plättchenförmige Substrat aus Graphitplättchen, plättchenförmigen Trägermaterialien, die mit Ilmenit, Magnetit,  $Cu_xMn_{3-x}O_4$  oder Graphit beschichtet sind, Carbon Inclusion Pigmenten oder  $SiO_2$ -Flakes mit eingelagertem Ruß besteht.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Metalloxidhydrat mit hoher Brechzahl ein Oxidhydrat des Titans, Zirkons, Eisens, Chroms, Zinks, Zinns und Antimons oder ein Gemisch aus diesen Oxidhydraten ist.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Metalloxidhydrat mit niedriger Brechzahl ein Oxidhydrat des Siliziums, Aluminiums oder eine Mischung daraus ist.
9. Verfahren zur Herstellung des Perlglanzpigmentes nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloxide in einem Wirbelbettreaktor durch CVD aufgebracht werden.
10. Verwendung der Pigmente nach den Ansprüchen 1 bis 4 zur Pigmentierung von Lacken, Druckfarben, Kunststoffen, Kosmetika und Glasuren für Keramiken und Gläser.
11. Verwendung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Pigmente als Mischungen mit konventionellen Pigmenten und mit anderen Effektpigmenten eingesetzt werden.

12. Verwendung der Pigmente nach den Ansprüchen 1 bis 4 zur Pigmentierung von Wert- und Sicherheitspapieren und Verpackungen sowie zur Lasermarkierung von polymeren Materialien und Papieren.

5

13. Lacke, Druckfarben, Kunststoffe, Kosmetika, Keramiken und Gläser, welche mit einem Pigment nach den Ansprüchen 1 bis 4 pigmentiert sind.

14. Lasermarkierbare polymere Materialien und Papiere, Wert- und Sicherheitspapiere und Verpackungen enthaltend Pigmente nach den Ansprüchen 1 bis 4.

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 99 10 6680

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	EP 0 803 549 A (CIBA GEIGY AG) 29. Oktober 1997 (1997-10-29) * Seite 3 - Seite 6 *	1-4,9,10	C09C1/00 C09C1/46
A	DE 196 18 569 A (MERCK PATENT GMBH) 13. November 1997 (1997-11-13) * Ansprüche 1-5 *	1-8	
A	EP 0 509 352 A (MERCK PATENT GMBH) 21. Oktober 1992 (1992-10-21) * Seite 4 - Seite 5 *	1-8	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 007, no. 086 (C-161), 9. April 1983 (1983-04-09) & JP 58 017171 A (SHISEIDO KK), 1. Februar 1983 (1983-02-01) * Zusammenfassung *	1-3,5-7	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C09C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort <b>DEN HAAG</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>30. Juli 1999</b>	
		Prüfer <b>LIBBERECHT, E</b>	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 99 10 6680

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

30-07-1999

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0803549 A	29-10-1997	US 5766335 A	16-06-1998
		CA 2203585 A	25-10-1997
		JP 10060303 A	03-03-1998
DE 19618569 A	13-11-1997	WO 9853011 A	26-11-1998
EP 0509352 A	21-10-1992	JP 4320460 A	11-11-1992
		JP 4348170 A	03-12-1992
JP 58017171 A	01-02-1983	KEINE	

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record.**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**